

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 28 594.2

**Anmeldetag:** 26. Juni 2002

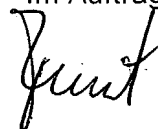
**Anmelder/Inhaber:** BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, Leverkusen/DE

**Bezeichnung:** Herstellung von farblosem Dibenzylamin

**IPC:** C 07 C 209/84

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der  
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 1. April 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag



Faust

### Herstellung von farblosem Dibenzylamin

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von farblosem Dibenzylamin durch Zugabe von Ammoniumchloriden oder Aminen zu dem  
5 technisch erhaltenen Dibenzylamin und nachfolgender Destillation.

Verfahren zur Herstellung von Dibenzylamin in technischer Qualität sind bekannt.

10 Dibenzylamin kann technisch aus Benzonitril oder Benzamid durch katalytische Hydrierung hergestellt werden. Dibenzylamin kann ferner technisch aus Benzonitril oder Benzamid oder aus Benzylamin oder Ammoniak und Benzaldehyd durch reduktive Aminierung hergestellt werden (EP-A-644177). Dibenzylamin kann auch als Nebenprodukt aus der Reaktion von Benzylchlorid mit Ammoniak zu Benzylamin  
15 gewonnen werden (Ullmann, Benzylamine; Itsuno S, Koizumi T, Okumura C, Ito K, Synthesis, (2), p. 150-152, 1995).

Diesen Verfahren ist gemeinsam, dass sie in aller Regel das Edukt in einer mit Lösungs- oder Verdünnungsmittel versetzten Reaktionsmischung umsetzen. Dabei  
20 sind zum Erhalt des Produktes die Nebenprodukte, das Lösungsmittel und andere Nebenbestandteile zumeist destillativ abzutrennen. Das Dibenzylamin, welches so erhalten wird, ist jedoch gefärbt.

Dibenzylamin in einer Farbzahl nach Hazen von mehr als 100 ist so einfach und problemlos nach den bekannten Verfahren zugänglich. Wird jedoch die Herstellung  
25 von farblosem Dibenzylamin angestrebt, d.h. Dibenzylamin mit einer Farbzahl von weniger als 100, ist wiederholte Destillation notwendig. Das nach den bekannten Verfahren hergestellte Dibenzylamin weist eine geringe Stabilität auf und zersetzt sich leicht unter Verfärbung.

30 Dibenzylamin kann z.B. verwendet werden, um Stabilisatoren für Kunststoffe herzustellen. Verfärbungen sind hier nicht erwünscht.

Der Erfindung lag die Auflage zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von farblosem Dibenzylamin bereit zu stellen und dabei die wiederholte Destillation zu vermeiden. Das erhaltene Dibenzylamin sollte eine hohe Stabilität aufweisen.

5

Es wurde ein Verfahren zur Herstellung von farblosem Dibenzylamin mit einer Farbzahl von weniger als 100 Hazen gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass ein Additiv aus der Gruppe der Ammoniumchloride oder Amine dem zu reinigendem Dibenzylamin zugegeben und die Mischung anschließend destilliert wird.

10

Das so hergestellte farblose Dibenzylamin weist eine hohe Stabilität auf.

Ammoniumchloride für das erfindungsgemäße Verfahren der folgenden Formel entsprechen:

15



wobei

20

$R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$ , unabhängig voneinander, H oder ein organischer Rest bedeuten.

Unter organischer Rest ist/sind C1-C6-Aliphaten oder Benzyl zu verstehen. Bevorzugt ist/sind Benzylgruppen oder H.

25

Ganz besonders bevorzugt aus der Gruppe der Ammoniumchloriden ist Ammoniumchlorid oder ein Gemisch der Benzyl-/Dibenzylaminhydrochloride.

30

Beispiele seien Ammoniumchloride wie Hydrochloride, Ammoniumchlorid oder dessen Verwandte oder auch wässrige oder wasserfreie Salzsäure sowie Benzylchlorid. Bevorzugt ist/sind ein Gemisch der Benzyl-/Dibenzylaminhydrochloride. Ganz besonders bevorzugt ist Ammoniumchlorid.

Unter Amine sind solche zu verstehen, deren Flüchtigkeit gering ist, damit sie fast vollständig im Rückstand der Destillation verbleiben. Beispiele für Amine für das erfindungsgemäße Verfahren sind hochsiedende Amine, wie Tetraethylenpentamin (TEPA), Destillationsrückstände von Tetraethylenpentamin (TEPA),  
5 Hexaethylenheptamin (HEHA), und Pentaethylenhexamin (PEHA) deren Gemische oder Gemische mit höheren oder niedersiedenden Analogen.

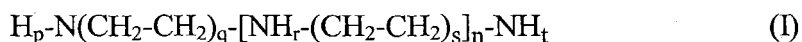
Im Rahmen der vorliegenden Erfindung versteht man unter „hochsiedenden Aminen“  
10 solche Amine, die unter den jeweiligen Bedingungen höher sieden, als Dibenzylamin.

Die genannten Ammoniumchloride und Amine sind in Bezug auf ihre chemische Zusammensetzung an sich bekannt und als Handelsprodukte erhältlich. Bevorzugt werden Pentaethylenhexamin (PEHA) und Destillationsrückstände von  
15 Tetraethylenpentamin (TEPA) eingesetzt, ganz besonders bevorzugt Pentaethylenhexamin (PEHA).

Unter Amine sind auch Polyamine zu verstehen. Unter Polyamine werden solche Verbindungen verstanden, die aus einer gesättigten Kohlenwasserstoffkette mit  
20 endständigen Amin-Funktionen, unterbrochen von einer wechselnden Anzahl sekundärer und/oder tertiärer und/oder quartärer Amino-Funktionen bestehen.

Bevorzugt werden Polyamine in das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt, ausgewählt aus der Gruppe der Reaktionsprodukte von Dichlorethan mit Ammoniak  
25 und/oder anderen Aminen oder aus der Gruppe der Reaktionsprodukte aus Ethylenoxid mit Ammoniak oder anderen Aminen. Diese Produkte sind in der Regel wasserlösliche/wassermischbare Flüssigkeiten oder feste Hydrate.

Ganz besonders bevorzugt sind Polyamine, in denen das Polyamin einer der folgenden  
30 Formeln (I) oder (II) entspricht:



5 wo "n" für 0 oder eine ganze Zahl von 0 bis 300 steht,

p, q, s und t für 1 und/oder 2 stehen, und

r für 0 oder 1 steht.

10

Diese Amine können als freies Amin oder als Salz, bevorzugt als Chlorid, vorliegen.

Sie können auch durch weitere Reagenzien vernetzt oder verzweigt werden, z. B. durch  
Folgereaktionen mit Dichlorethan, Ethylenimin oder Acrylnitril, ggf. mit nachfolgender  
15 Reduktion.

Verbindungen aus der Gruppe der Ammoniumchloride oder Amine können  
erfindungsgemäß als Additive eingesetzt werden.

20

Der Additiv wird dem zu reinigendem Dibenzylamin in einer Konzentration von 0,01  
bis 15 Gew.-%, bevorzugt in einer Konzentration von 0,1 bis 3 % Gew.-%, bezogen  
auf Dibenzylamin, zugesetzt.

25

Die Destillation des zu reinigenden Dibenzylamins wird vorzugsweise so gesteuert,  
dass eine Sumpftemperatur von 120 bis 220°C, bevorzugt von 160 bis 200°C erreicht  
wird. Der Druck wird vorzugsweise so eingestellt, dass unter den  
Temperaturbedingungen die Mischung siedet. Nach einem gefärbten Vorlauf wird als  
Produkt reines Dibenzylamin mit einer Farbzahl von < 100 Hazen gewonnen.

Die Farbzahl von 100 Hazen ist damit sicher zu unterschreiten. I.d.R. werden Produkte mit Farbzahl <30 Hazen (farblos), oft auch Farbzahlen <10 Hazen beobachtet.

- 5 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung versteht man unter Farbzahl ein unter festgelegten Bedingungen ermittelter Kennwert für die Farbe von transparenten Substanzen, die durch optischen Vergleich festgestellt wird. Dieses läßt sich durch Vergleich mit Farbtafeln nach Norm, wie z.B. nach DIN EN 1557 (März 1997) oder durch Vergleich mit standardisierten Lösungen ermitteln.

10

Um das reine Dibenzylamin zu stabilisieren wird es unter Stickstoff gelagert. Zusätzlich zu Stickstoff kann ein Zusatz von Hydrazin (wässrig oder wasserfrei) oder Hydroxylamin (wässrig oder wasserfrei) die Lagerzeit mit unveränderter und nur geringfügig veränderter Farbzahl deutlich erhöhen. Die Zusatzmittel Hydrazin und

15 Hydroxylamin werden hierbei einzeln oder als Gemisch in Konzentrationen von 0.01 bis 10,0 Gew.-%, bezogen auf das reine Dibenzylamin, verwendet.

Das erfindungsgemäße Verfahren soll durch die folgenden Beispiele erläutert werden; Prozentangaben sind Gewichtsprozent.

**Beispiel**

5 591 g eines Seitenstroms aus der Herstellung von Benzylamin, enthaltend 0,1 % Wasser, 18 % Benzylamin, 0,5 % Benzylalkohol, 77,9 % Dibenzylamin sowie 0,7 % Benzalbenzylamin sowie ca. 3 % sonstiger Bestandteile wird mit 2,2 g Ammoniumchlorid und 7,5 g Pentaethylenhexamin versetzt und aufgeheizt bis 200°C.

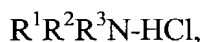
10 Nach fraktionierter Destillation erhält man 423 g (92 % d.Th.) Dibenzylamin der Farbzahl 11 Hazen mit einer Reinheit von 99,74 %. Die Farbzahl wurde hier durch ein Gerät der Firma Dr. Lange in Düsseldorf nach DIN EN 1557 festgestellt.

15 Das Produkt wird unter Stickstoff mit Hydroxylamin (0,04 %) versetzt und ist lagerstabil. Einer Lagerung bei 60°C für 28 Tage verändert die Farbzahl auf 30 Hazen. Ohne Hydroxylamin als Stabilisator verändert sich die Farbzahl nach 28 Tage auf 90 Hazen.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von farblosem Dibenzylamin mit einer Farbzahl von weniger als 100 Hazen, dadurch gekennzeichnet, dass ein Additiv aus der Gruppe der Ammoniumchloride oder Amine dem zu reinigendem Dibenzylamin zugegeben und die Mischung anschließend destilliert wird.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Ammoniumchlorid der folgende Formel entspricht:



wobei

$R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander H oder ein organischer Rest bedeuten, und der organischer Rest  $C_1$ - $C_6$ -Aliphaten oder Benzyl ist.

3. Verfahren gemäß Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Ammoniumchlorid Benzylchlorid, ein Hydrochlorid, Ammoniumchlorid oder dessen Verwandte oder wässrige oder wasserfreie Salzsäure, insbesondere Ammoniumchlorid oder ein Gemisch der Benzyl-/Dibenzylaminhydrochloride ist.

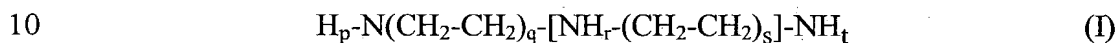
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Amin höher siedet als Dibenzylamin.

4. Verfahren gemäß Ansprüche 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Amin Tetraethylenpentamin, Destillationsrückstände von Tetraethylenpentamin, Hexaethylenheptamin oder Pentaethylenhexamin, insbesondere Pentaethylenhexamin, ist.



5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Amin ein Polyamin aus der Gruppe der Reaktionsprodukte von Dichlorethan mit Ammoniak und/oder anderen Aminen oder aus der Gruppe der Reaktionsprodukte aus Ethylenoxid mit Ammoniak oder anderen Aminen ist.

6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Amin einer der folgenden Formeln (I) oder (II) entspricht:



wo "n" für 0 oder eine ganze Zahl von 0 bis 300 steht,

p, q, s und t für 1 und/oder 2 stehen und

r für 0 oder 1 steht,

wobei das Amin als freies Amin oder als Salz vorliegen kann.

7. Verfahren gemäß Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Zusatz dem zu reinigenden Dibenzylamin in einer Konzentration von 0,01 bis 15 Gew.-%, insbesondere von 0,1 bis 3 % Gew.-%, bezogen auf Dibenzylamin, zugesetzt wird.

8. Verfahren gemäß Ansprüche 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Destillation des zu reinigenden Dibenzylamins eine Sumpftemperatur von 120 bis 220°C, insbesondere von 160 bis 200°C hat, und das der Druck so eingestellt wird, dass die Mischung unter den Temperaturbedingungen siedet.

9. Verfahren gemäß Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das reine  
Dibenzylamin unter Stickstoff stabilisiert wird.
- 5 10. Verfahren gemäß Ansprüche 9, dadurch gekennzeichnet, dass das reine  
Dibenzylamin auch durch Zusatz von wässrigem oder wasserfreiem Hydrazin  
oder wässrigem oder wasserfreiem Hydroxylamin stabilisiert wird.
- 10 11. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Hydrazin  
oder das Hydroxylamin einzeln oder als Gemisch in Konzentrationen von  
0,01 bis 10 Gew.-% dem reinen, farblosen Dibenzylamin zugegeben wird.

**Herstellung von Dibenzylamin farblos**

**Z u s a m m e n f a s s u n g**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von farblosem Dibenzylamin durch Zugabe von Ammoniumchloriden oder Aminen zu dem technisch erhaltenen Dibenzylamin und nachfolgender Destillation.